

О.Н. МУСТЯЦА, канд. хім. наук, НТУ,
В.І. ЛИСІН, канд. хім. наук, КНУТД, м. Київ, Україна

ІОННО-ЕЛЕКТРОННІ РОЗПЛАВИ У ТЕХНІЧНОМУ ЕЛЕКТРОЛІЗІ

Досліджено комплекс фізико- та електрохімічні властивості декількох десятків розплавів систем на основі халькогенідних, халькогенід-оксидних і халькогенід-галогенідних сполук важких кольорових металів. Встановлено їх складну іонно-електронну природу провідності та з'ясовано вплив на неї різних гетерополярних сполук в залежності від температури та складу. Знайдено оптимальні склади матеріалів систем для проведення технічного електролізу.

Physico-chemical and electrochemical properties of various molten systems based on chalcogenides, halogenides and oxides of non-ferrous metals were investigated. Their complex ion-electron nature of electroconductivity and influence of different heteropolar compounds on it depending from temperature and composition were determined. The optimal compositions of systems, used as electrolytes for technical electrolytes for technical electrolysis were proposed.

Постановка завдання. Халькогеніди, поряд з оксидами, галогенідами металів, є основною або супутньою складовою мінеральної сировини кольорової металургії й тому здавна привертають до себе увагу дослідників. Інтерес до халькогенідів підсилюється й тим, що вони є важливими й перспективними сполуками для нової техніки, для опто- і мікроелектроніки, для створення високотемпературних джерел струму та ін. [1, 2].

Більшість з названих сполук у розплавленому стані володіють змішаною іонно-електронною провідністю. Причому величина іонної складової провідності (v_i) у залежності від природи сполуки (атомний склад, тип хімічного зв'язку) і температури коливається від одиниць до десятків процентів, тому апріорі електроліз розплавів іонно-електронної природи повинен бути неефективним (таблиця).

Метою дослідження є розробка ефективних методів електрохімічної переробки іонно-електронних розплавів.

Комплекс фізико-хімічних досліджень (температури плавлення, температурні межі хімічної стійкості розплавів, розчинність металів у розплавах, густина, електропровідність, термо-ЕРС, вольтамперометрія, електроліз), який пов'язаний із всебічним вивченням природи переносу зарядів у індивідуальних халькогенідних сполуках, а також у їх розплавлених сумішах із ок-

сидами, халькогенідами і галогенідами елементів I – VIII груп Періодичної системи, дозволив створити теоретичні основи піроелектрохімічної переробки промислової сировини і реалізувати на практиці електроліз розплавів із іонно-електронною провідністю. У значній мірі ефективність електрохімічного розкладу знаходиться у безпосередньому зв'язку із величиною v_i . Її вплив найбільш відчутний у чисто халькогенідних розплавах. Із збільшенням частки електронної складової потенціали розряду іонів кольорових металів зміщуються у позитивну область значень (таблиця).

Наприклад, у системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{S}$ потенціал виділення міді змінюється від $-0,6$ до $-0,2$ В у залежності від температури і складу суміші (5 – 30 мол. % Cu_2S). Аналогічні залежності характерні для всіх вивчених халькогенідних розплавів. Залишкові струми у таких об'єктах суттєві навіть за самих високих концентрацій гетерополярних домішок (ГД) і досягають $\sim 10^{-4}$ А/см². Деполяризуюча дія електронної складової провідності призводить до розмиття хвиль відновлення іонів кольорових металів. Інтенсивність деполяризаційних явищ ослаблюється при переході від чисто халькогенідних до халькогенідно-оксидних і халькогенідно-галогенідних систем.

Електроосадження металів у твердій фазі з розплавів халькогенідвмісних систем супроводжується фазовою поляризацією. Якщо метал виділяється у рідкій фазі, то електрохімічний процес не супроводжується перенапругою кристалізації. Встановлено, що незалежно від типу електроліту, що застосовується (будь-то чисто халькогенідний, халькогенідно-оксидний, халькогенідно-галогенідний або чисто галогенідний) первинним електрохімічним актом при електрохімічному відновленні халькогенідів є прямий розряд іонів важких кольорових металів. Запропоновано декілька прийомів, які дозволяють використовувати халькогеніди металів із різною виразністю іонно-електронної провідності в електрохімічному процесі (при цьому халькогеніди розглядаються як випадки, в яких максимально проявляється електронна провідність):

1) Переробка халькогенідно-халькогенідних матеріалів (середній вихід за струмом наближений до 50 %).

2) Переробка халькогенідно-оксидних матеріалів (ефективність використання струму не нижче за 50 %, а у ряді випадків сягає 80 % і вище.).

3) Переробка халькогенідів у галогенідних розплавах, які є іонними розплавами (середні виходи за струмом не нижчі за 90 %).

Застосування іонних розплавів для електрохімічної переробки сировини,

без сумніву, є найбільш перспективним, оскільки при цьому можливе поєднання техніко-економічних переваг електролізу іонних розплавів (висока інтенсивність процесу, порівняно низькі температури, високі виходи за струмом, стійкі технологічні показники) і іонно-електронних властивостей халькогенідних матеріалів.

Таблиця

Загальна електропровідність ($\alpha_{\text{заг}}$), знак температурного коефіцієнту електропровідності ($d\alpha/dT$), іонна частка (v_i) декотрих розплавів

№ п/п	Речовина	T, K	$\alpha_{\text{заг}} \cdot 10^{-2}$, См/м	$d\alpha/dT$	v_i , %
1	Na ₂ S	1473	~5.0	+	~98.0
2	NaCl	1078	3.58	+	~100
3	NaOH	873	4.20	+	~100
4	Na ₂ CO ₃	1173	3.03	+	~100
5	NaSbS ₂	1023	0.92	+	95.0
6	KCl	1053	2.22	+	~100
7	0,5NaCl-0,5KCl	949	2.25	+	~100
8	Cu ₂ S	1403	49.0	+	14.0
9	Cu ₂ Se	1423	178.0	+/-0	3.4
10	Cu ₂ Te	1423	591.0	+/-0	0.7
11	Ag ₂ S	1123	270.0	-	1.7
12	Ag ₂ Se	1153	370.0	-	1.2
13	InS	1043	2.4	+	25.0
14	InSe	923	5.8	+	4.8
15	Tl ₂ S	718	2.10	+	40.0
16	Tl ₂ Se	673	5.7	+	12.0
17	TlCl	704	1.08	+	~100
18	TlI	714	0.80	+	~100
19	Cu ₂ FeSnS ₄	1023	123.0	+	4.3
20	GeS	903	0.58	+	5.5
21	SnS	1153	18.9	+	8.9
22	SnSe	1153	159.0	+	0.8
23	PbS	1350	110.0	+	2.7
24	As ₂ S ₃	583	$1.82 \cdot 10^{-4}$	+	~50
25	Sb ₂ S ₃	823	0.18	+	68.0
26	Sb ₂ Se ₃	893	1.91	+	8.8
27	Sb ₂ O ₃	972	$5.5 \cdot 10^{-2}$	+	91.0
28	0,5Sb ₂ S ₃ -0,5Na ₂ CO ₃	1073	1.54	+	77.6
29	0,5Sb ₂ S ₃ -0,5NaOH	1073	1.60	+	69.2

Список літератури: 1. *Антропов Л.І.* Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.;
2. *Делимарский Ю.К.* Электрохимия ионных расплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

Поступила в редколлегию 13.04.08

УДК 541.18:541.136

В.Г. НЕФЕДОВ, докт. техн. наук, **Д.В. БОНДАРЬ**, ДВНЗ УДХТУ,
г. Днепропетровск

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ H^+ И OH^- -ИОНОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ рН-МЕТРИИ

Методом рН-метрії і складання матеріальних балансів оцінена електропровідність тонких шарів електроліту на межі газ-рідина при електролізі води. Показано, що ефективна електропровідність може перевищувати питому в 1,5 – 25 разів.

Electrolytic conductivity in thin film on gas-liquid interface was investigated by method of pH measurement. It was show, effective electrolytic conductivity increase in 1,5 – 25 time.

В нашей предыдущей работе была показана аномально высокая электропроводность тонких слоев электролита при электролизе воды [1]. Условия проявления аномальной электропроводности было наличие поверхности раздела газ-жидкость и электролитическая генерация H^+ и OH^- ионов. Для подтверждения существования аномально высокой электропроводности было целесообразно проведение экспериментов другим, независимым методом. Этим методом стал метод рН-метрии. Возможность применения метода обусловлено тем, что при электролизе воды изменение рН при электродного слоя происходит при разложении воды с образованием кислородных и водородных пузырей (возникает поверхность раздела газ-жидкость) и генерируются H^+ и OH^- -ионы. Экспериментальное измерение рН при электродного слоя в кислых, солевых и щелочных растворах в широком диапазоне концентраций приведено в [2].

Для расчета подвижностей H^+ - или OH^- -ионов были составлены матери-